

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003470

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C23C 28/00  
C23C 8/36  
C23C 28/04  
// B29C 33/38  
B29C 45/26

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 05-146609

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1993

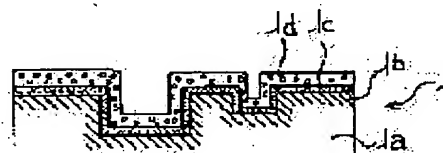
(72)Inventor : TANAKA MASAHARU  
SHIMAZAKI YUTAKA

## (54) SURFACE TREATMENT OF ALUMINUM MOLD FOR INJECTION MOLDING AND DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To sufficiently bring out an effect of the rigid film which is formed on the surface of a metal mold and has a wear resistance.

**CONSTITUTION:** The surface of the metal mold 1 using the aluminum alloy material consisting essentially of aluminum is activated, then the metal element on the surface of the metal mold 1 is nitrified to form a rigid nitride, and also the rigid nitride is diffused on the surface of the metal mold 1 to form the cured layer 1b which is converted to a solid solution, and a rigid film 1c is formed on the surface of the cured layer 1b. In this way, the rigid film 1c reinforcing the adhesion with the base material of the metal mold is obtained.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252020

[Date of registration] 16.11.2001

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding characterized by forming the hardening layer which said metal mold front face was made to diffuse this hard nitride, and intercrystallized it while nitriding the metallic element on this front face of metal mold and forming a hard nitride, after activating the metal mold front face using the aluminium alloy ingredient which uses aluminum as a principal component, and forming the hard film in this hardening layer front face.

[Claim 2] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1 characterized by giving the inclination presentation to which the rate of nitriding becomes high, so that the hard film is formed by the hard nitride containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium and it separates from a metal mold front face to this hard nitride.

[Claim 3] The surface-treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1 characterized by to form in a metal-mold front face the non-electric-field nickel-plating film which has the low friction nature which distributed the lubricative hard particle by plating processing after performing layer hardening processing in which a hard nitride is made to diffuse and intercrystallize, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the same vacuum housing on a metal mold front face.

[Claim 4] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 3 characterized by performing hardening processing which irradiates a charged particle beam to the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature.

[Claim 5] While performing layer hardening processing in which a hard nitride is made to diffuse and intercrystallize, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the 1st vacuum housing on a metal mold front face The activation means using a charged particle performs activation on the front face of metal mold, and hardening processing of the non-electrolyzed nickel-plating film within the 2nd vacuum housing. A gaseous-phase molecule detection means detecting the desorption of the impurity by which this metal mold front face was adsorbed at the time of the activation on said front face of metal mold within this 2nd vacuum housing, and supervising the activated state on this front face of metal mold The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 4 characterized by making it make it transport, without putting said metal mold into atmospheric air in the 1st vacuum housing which performs the layer hardening processing and surface hard film formation processing which follow.

[Claim 6] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 4 characterized by cooling the metal mold itself with a cooling means while it irradiates a charged particle beam at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, and carrying out shock heating only of said non-electrolyzed nickel-plating film on the front face of metal mold according to a physical operation of an electron ray, in case hardening processing is carried out.

[Claim 7] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 4 which irradiates a charged particle beam at the non-electrolyzed nickel-

plating film which has low friction nature, and is characterized by forming surface flattening processing which carries out sputter etching of the non-electrolyzed nickel-plating film front face by which hardening processing was carried out with a charged-particle impact means after carrying out hardening processing.

[Claim 8] The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 2 characterized by forming the hard nitride which supplies high grade nitrogen gas to said metal mold front face, and contains said metallic element on said metal mold front face by reactive sputtering while supplying direct current power or high-frequency power to the metal target containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium as surface hard film formation processing and performing sputtering membrane formation on the metal mold front face in the sputtering operation of said metallic element.

[Claim 9] In case the mixed ion beam of the argon and nitrogen which were generated by the source of a charged particle beam is irradiated at reactive sputtering and coincidence, at the beginning The film which uses one [ at least ] metal atom of aluminum and titanium as a principal component is formed in the metal mold by which surface hardening was carried out by lessening the rate of a nitrogen ion beam. The surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 8 characterized by forming a hard nitride with the inclination presentation which increased the rate of said nitrogen ion beam and made the rate of nitriding high gradually.

[Claim 10] Surface treatment equipment for enforcing the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1 characterized by having a source of the electron cyclotron resonance mold plasma for forming a hard nitride in a metal mold front face using physical / chemical operation of the plasma, and a source of an ion beam for making a nitride diffuse and intercrystallize.

[Claim 11] The plasma analysis means which carries out the monitor of the plasma parameters, such as electron temperature in this plasma, electron density, and ion density, about the mixed plasma of the argon and nitrogen which were generated by the source of the electron cyclotron resonance mold plasma, The mass spectrometer which carries out the monitor of the partial pressure of the high grade nitrogen gas supplied at the time of hard nitride formation is formed. It is based on the monitor result of a plasma analysis means. In the field strength of the generate time of said plasma Microwave power, Surface treatment equipment of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 10 characterized by establishing the control means which stabilizes the nitriding conditions at the time of hard nitride formation based on the monitor result of said mass spectrometer while controlling conditions, such as discharge gas, and optimizing the hard nitride formation to a metal mold front face.

[Claim 12] Surface treatment equipment of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 10 characterized by establishing the energy analyzer and charged-particle detection means which carry out a monitor in order to optimize the exposure energy and the exposure of the ion beam of this inert gas at the time of the inert gas ion irradiation generated by the source of an ion beam to the metal mold in which hardening processing was carried out by the hard nitridation.

[Claim 13] While forming the cascade shower equipment which irradiates an electron ray all over a metal mold front face as an exposure means for irradiating a charged particle beam in the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature An armature-voltage control means to control the energy optimal amount of the electron ray which establishes a maintenance means to hold said metal mold itself by floating, is made to carry out adjustable [ of the electrical potential difference impressed to said metal mold ], and this metal mold front face receives, Surface treatment equipment for enforcing the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 4 characterized by establishing the charged-particle detection means which carries out the monitor of the amount of said electron ray in order to set up the optimal exposure.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding, and its equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, as metal mold for injection molding, in general-purpose resin shaping, the steel system ingredient is used abundantly, and the expensive high thing of grade is used like a prehardened steel also in these ingredients with resin injection molding which requires precision imprint nature, for example.

[0003] As such a general-purpose resin molding-die ingredient, recently The non-iron light alloy ingredient is examined. Especially an aluminium alloy system It has the advantage that it is lightweight, and machinability, such as cutting, can reuse to a good top, or welding processing can be performed, and inquires as an ingredient of a molding die which does not need precision imprint nature as trial operation metal mold for cost mitigation of metal mold manufacture, or development cycle compaction of a product.

[0004] By the way, in recent years, even if it is in the field of resin (plastics) injection molding, an exotic material and the so-called engineering plastics are used increasingly. Then, lightweight-izing of the shortening and metal mold of - die making period, ease of shortening and reuse of the molding cycle by good thermal conductivity (small metal mold becomes possible by reuse processing of big metal mold) if an aluminium alloy system is put in practical use also in plastics shaping containing the hard fiber of minerals, such as a glass fiber and SiC

Considering the advantage of \*\*, it is expected that effectiveness immense for a product development or a production line will be acquired.

[0005] However, even if an aluminium alloy is A7075 material (extra-super-duralumin) the surface hardness -- Vickers hardness -- at most, if it is about 150 Hv and injection molding of the resin of a glass fiber, SiC, etc. entering high degree-of-hardness fiber is carried out The shaping side of metal mold is worn out for a short period of time, and since sagging occurs, or resin leaks from a wearing surface, and weld flash occurs in mold goods or the quality of mold goods deteriorates remarkably by the change of state of a geometry or a shaping side, there is a problem of not being suitable for practical use.

[0006] According to JP,57-14291,B, JP,59-35771,B, JP,63-303714,A, etc., as one of the solutions to such a problem, the metal mold for injection molding it was made to raise endurance is examined by what hard-anodic-oxidation-coatings processing (oxide film on anode) is performed to the metal mold front face which consists of an aluminium alloy, and the hard-anodic-oxidation-coatings film is formed in it for. The degree of hardness of such hard-anodic-oxidation-coatings film needs to set thickness of the hard-anodic-oxidation-coatings film to 30 micrometers or more here, in order to enable it to bear this metal mold at practical use although Vickers hardness has about 400 Hv at the maximum, since it is about 150 Hv as the Vickers hardness of the aluminium alloy used as a base material mentioned above.

However, it is difficult for the thickness control of the hard-anodic-oxidation-coatings film on wet process to make the part which gives a mask to the parts (for example, inserting each other in part etc.) to which a geometry wants to change, and does not carry out hard-anodic-

oxidation-coatings processing when difficult. Furthermore, the approach of processing a surface of metal according to wet process having also un-arranged [inapplicable], when the dimensional accuracy after surface treatment is required (for example, when the dimensional change after surface treatment is specified to 5 micrometers or less). Moreover, in wet process, the example which used for aluminium alloy system metal mold the composite coatings which carried out the distributed eutectoid of a hard particle or the lubricative particle in [other than the conventional electroplating] non-electrolyzed nickel-P plating and in a non-electrolyzed nickel-P matrix is also reported (for example, refer to JP,1-168407,A and JP,63-188022,A).

[0007] However, in such a plating process, by the surface roughness of a substrate (base material front face), the method of pretreatment, etc., the property of the plating film (the composite-coatings film is included) changes a lot, and becomes what has difficult control of membrane formation conditions. furthermore, nonelectrolytic plating -- being related -- with for example, a plating coat -- the case of a non-electrolyzed nickel-P coat -- the thickness -- several 10 micrometers -- even if it becomes and thickens -- Vickers hardness -- at most -- it is about 500 Hv, and it must heat-treat practical and a degree of hardness must be raised with the deposit degree of hardness. This heat treatment condition is needed at 400 degrees C in general for several hours. Incidentally, it is about 700 Hv and carrying out precipitation hardening by about 1000 Hv by 400 degrees C and heat treatment of 2 hours is known for the non-electrolyzed nickel-P composite-coatings film (nickel-P-SiC) which distributed hard particles, such as SiC.

[0008] However, according to the experiment of this invention persons, with an aluminium alloy, for example, extra-super-duralumin like A7075, if 180 degrees C of the base material are heated on the conditions which become for 1 hour, a degree of hardness will fall about 30 to 35%, and if it exceeds 200 degrees C, it will become clear that the fall of a degree of hardness becomes remarkable. Therefore, when performing surface hardening to metal mold using A7075 system ingredient, it is thought desirable to suppress the process temperature at 150 degrees C or less. Therefore, even if the non-electrolyzed nickel-P plating film can perform wet process (plating process) at low temperature, when processing on an aluminium alloy as practical hard facing film, it must be processed on the temperature conditions on which the degree of hardness of a base material is not reduced.

[0009] in addition -- as the hardening processing by the dry process over metal mold -- PVD (Physical Vapor Deposition) -- the approach of reforming a metal mold front face by law, for example, the ion plating method and the sputtering method, is learned with various official reports etc. Generally, in these processes, the thin hard film will be formed in a metal mold front face with sufficient adhesion. While forming the thin film (hard film) of mu order in a metal mold front face by the ion plating method or the sputtering method from \*\* of the metal which has abrasion resistance and corrosion resistance in a shaping side, a metallic oxide, a metal nitride, or metallic carbide and producing highly precise metal mold especially according to JP,59-118419,A, for example, he is trying to attain reinforcement of metal mold. Moreover, according to JP,2-214619,A, by forming the middle coat which consists of cemented carbide in the metal mold front face which consists of aluminum, and forming titanium nitride or titanium carbide in the front face by the reactive sputtering method, the hard film which consists of multilayers is formed in a metal mold front face, and the metal mold surface treatment approach to which it was made to carry out reinforcement of the metal mold is proposed.

[0010] In the case of the surface treatment method (surface treatment method) by such conventional dry process, preventing change of the geometry of metal mold by thin hard film formation, control of a film presentation, etc. can be made easily here. However, since a thin film will be formed heating metal mold to the elevated temperature for example, of 300-degree-C order in case a thin film is formed in a metal mold front face, if it is in the ion plating method and reinforcement falls and becomes blunt also by heat treatment of about 180 degrees C as for an aluminium alloy, there is a problem that the degree of hardness of the metal mold base material itself will fall. Moreover, if it is in the sputtering method, although low

temperature treatment is comparatively possible, even if it forms the hard film by about 1-3-micrometer thickness, there is a problem which a crack, exfoliation, etc. of the hard film generate according to the reasons of the internal stress of a metal mold front face and the film differing, and the reason the degree of hardness of the metal mold base material itself is about 150 Hv in Vickers hardness. Moreover, it will become cost quantity when taking the approach of forming the middle coat which consists of cemented carbide.

[0011] incidentally — as a dry process — everything but the above-mentioned PVD — CVD (Chemical Vapor Deposition) — although there is the hard film forming method by law, for example, a plasma-CVD method and a heat CVD method, — processing temperature — usually — also coming out — since it becomes 600 degrees C or more, it is not suitable for the surface treatment of an aluminium alloy ingredient.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to clarify the technical problem about such a conventional technique, the experimental result which this invention persons performed is shown in drawing 4. what coated Samples A and TiN with the thickness of 2 micrometers for that from which this experiment coated the front face of an aluminium alloy ingredient (JIS A7075 system) with the SiC hard particle distribution radio solution nickel-P plating film by the thickness of 5 micrometers by the ion plating method — as Sample B — preparing — the front face of these samples A and B — a continuation load type scratch testing machine estimates description (condition) from the field of friction nature. this coefficient of friction — according to the result of gestalt observation of marks (striation), the following things become clear by scratching.

[0013] \*\* In the case of film [ with a thickness of 5 micrometers ], the degree of hardness of the film itself is about 350 Vickers hardness Hv without heat treatment in Sample A (SiC hard particle distribution radio solution nickel-P plating film).

\*\* Coefficient of friction of Sample A does not have a big change over a low load to the Takani pile, the coefficient of friction  $\mu$  is about 0.4, and exfoliation of the film produces [ the load added to a stylus (scratching needle) ] it at last in 450g.

\*\* Vickers hardness Hv of Sample B (ion plating TiN film) is about about 1300 in 2 micrometers of thickness.

\*\* Sample B has coefficient of friction  $\mu$  as large as 0.5 also in a low load, and exfoliation of the film arises [ the load added to a stylus ] from about 100g.

[0014] If two kinds of surface treatment coatings like Samples A and B are applied to actual aluminium alloy metal mold (JIS A7075 system), in injection molding of the polycarbonate resin in which the glass fiber whose Vickers hardness Hv is about 1200 is contained 50% (wtand%), the ion plating TiN film will become what has intense exfoliation. As [ lose / completely / though it is good and exfoliates / but / the film of the adhesion on the front face of metal mold ] (that is, a desquamative state is condensation exfoliation) Although this has the large degree of hardness (Hv 1300-2000) of the TiN film, since it is weak, in the case of a thin film, a metal mold base material becomes with plastic deformation with resin pressure (since the degree of hardness of an aluminium alloy base material is small), and it is considered to be because for the crack to have happened. Furthermore, since coefficient of friction of this TiN film is large, it is thought that it is for intense stress to occur to the strong impact of the glass fiber in resin.

[0015] On the other hand, although the membranous degree of hardness of the SiC hard particle distribution radio solution nickel-P plating film itself is small compared with the ion plating TiN film, while the impact of a glass fiber is eased by membranous low friction nature, even if it generates the abrasion of a glass fiber with membranous toughness, it is shallow and exfoliation of the film is also small.

[0016] This invention gives the foundation for fully pulling out effectiveness as wear-resistant hard film based on such an experimental fact by carrying out hardening processing of the metal mold surface by the aluminium alloy. Deformation of a metal mold base material front face is prevented so that a stress crack may not arise, even if this wear-resistant hard film gets the pressure and impact containing a glass fiber of resin. The adhesion force with a metal

the mold base material is reinforced by having an inclination presentation for the wear-resistant hard film to a metal mold base material. Furthermore, it aims at attaining the film which has low friction nature, and reinforcing abrasion resistance and using this film as practical aluminium alloy system metal mold hard-izing and by graduating, further, in order to plan the friction disposition top of such hard film.

[0017]

[Means for Solving the Problem] In invention according to claim 1, after activating the metal mold front face using the aluminium alloy ingredient which uses aluminum as a principal component, while nitriding the metallic element on this front face of metal mold and forming a hard nitride, the hardening layer which said metal mold front face was made to diffuse this hard nitride, and intercrystallized it is formed, and the hard film was formed in this hardening layer front face.

[0018] In invention according to claim 2, the hard film was formed by the hard nitride containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium, and the inclination presentation to which the rate of nitriding becomes high was given, so that it separated from the metal mold front face to this hard nitride.

[0019] In invention according to claim 3, after performing layer hardening processing in which a hard nitride is made to diffuse and intercrystallize, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the same vacuum housing on a metal mold front face, the non-electric-field nickel-plating film which has the low friction nature which distributed the lubricative hard particle by plating processing was formed in the metal mold front face.

[0020] In invention according to claim 4, it was made to perform hardening processing which irradiates a charged particle beam to the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature.

[0021] While performing layer hardening processing in which a hard nitride is made to diffuse and intercrystallize, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the 1st vacuum housing on a metal mold front face in invention according to claim 5 The activation means using a charged particle performs activation on the front face of metal mold, and hardening processing of the non-electrolyzed nickel-plating film within the 2nd vacuum housing. A gaseous-phase molecule detection means detecting the desorption of the impurity by which this metal mold front face was adsorbed at the time of the activation on said front face of metal mold within this 2nd vacuum housing, and supervising the activated state on this front face of metal mold It was made to make it transport, without putting said metal mold into atmospheric air in the 1st vacuum housing which performs the layer hardening processing and surface hard film formation processing which follow.

[0022] In invention according to claim 6, when carrying out hardening processing, while it irradiated the charged particle beam at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, and carrying out shock heating only of said non-electrolyzed nickel-plating film on the front face of metal mold according to a physical operation of an electron ray, the metal mold itself was cooled with the cooling means.

[0023] In invention according to claim 7, the charged particle beam was irradiated at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, and after carrying out hardening processing, it was made to perform surface flattening processing which carries out sputter etching of the non-electrolyzed nickel-plating film front face by which hardening processing was carried out with a charged-particle impact means.

[0024] In invention according to claim 8, while supplying direct current power or high-frequency power to the metal target containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium as surface hard film formation processing and performing sputtering membrane formation on the metal mold front face in the sputtering operation of said metallic element, the hard nitride which supplies high grade nitrogen gas to said metal mold front face, and contains said metallic element on said metal mold front face by reactive sputtering was formed.

[0025] In case the mixed ion beam of the argon and nitrogen which were generated by the



source of a charged particle beam is irradiated in invention according to claim 9 at reactive sputtering and coincidence, at the beginning The film which uses one [ at least ] metal atom of aluminum and titanium as a principal component is formed in the metal mold by which surface hardening was carried out by lessening the rate of a nitrogen ion beam, and the hard nitride with the inclination presentation which increased the rate of said nitrogen ion beam and made the rate of nitriding high gradually was formed.

[0026] In invention according to claim 10, it shall have a source of the electron cyclotron resonance mold plasma for forming a hard nitride in a metal mold front face using physical / chemical operation of the plasma as surface treatment equipment for enforcing the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1, and a source of an ion beam for making a nitride diffuse and intercrystallize.

[0027] In invention according to claim 11, it is related with the mixed plasma of the argon and nitrogen which were generated by the source of the electron cyclotron resonance mold plasma. The electron temperature in this plasma, The plasma analysis means which carries out the monitor of the plasma parameters, such as electron density and ion density, The mass spectrometer which carries out the monitor of the partial pressure of the high grade nitrogen gas supplied at the time of hard nitride formation is formed. It is based on the monitor result of a plasma analysis means. In the field strength of the generate time of said plasma While controlling conditions, such as microwave power and discharge gas, and optimizing the hard nitride formation to a metal mold front face, the control means which stabilizes the nitriding conditions at the time of hard nitride formation based on the monitor result of said mass spectrometer was established.

[0028] In invention according to claim 12, in order to optimize the exposure energy and the exposure of the ion beam of this inert gas at the time of the inert gas ion irradiation generated by the source of an ion beam to the metal mold in which hardening processing was carried out by the hard nitridation, the energy analyzer and charged-particle detection means which carry out a monitor were established.

[0029] While forming the cascade shower equipment which irradiates an electron ray all over a metal mold front face as an exposure means for irradiating a charged particle beam in invention according to claim 13 in the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature A maintenance means to hold said metal mold itself by floating was established, and an armature-voltage control means to control the energy optimal amount of the electron ray which is made to carry out adjustable [ of the electrical potential difference impressed to said metal mold ], and this metal mold front face receives, and the charged-particle detection means which carries out the monitor of the amount of said electron ray in order to set up the optimal exposure were established.

[0030]

[Function] The point that the metal mold using the aluminium alloy ingredient which uses aluminum as a principal component serves as an aluminum oxide in atmospheric air in invention according to claim 1 since activity [ atom / aluminum ], or an impurity tends to adsorb is noted. By forming the hardening layer which removed these, could activate this metal mold front face again before plasma treatment, was made to permeate and diffuse the hard nitride which nitrided the metallic element on the front face of metal mold by the nitridation of this plasma, and was formed, and was intercrystallized The hardness of a metal mold surface can be raised to about 8 times of own hardness of a metal mold base material, and, for this reason, the effectiveness of the hard film for the abrasion resistance formed in a metal mold front face can fully be pulled out.

[0031] In invention according to claim 2, by giving the inclination presentation to which the rate of nitriding becomes high, the internal stress of a hard nitride is eased and the adhesion of the hard nitride to metal mold is improved, so that the hard film is formed by the hard nitride containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium and it separates from a metal mold front face to this hard nitride.

[0032] Layer hardening processing in which set to invention according to claim 3, and a metal mold front face is made to diffuse and intercrystallize a hard nitride, By forming in a metal

mold front face the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature which distributed the lubricative hard particle by plating processing. After performing surface hard film formation processing which forms the hard film within the same vacuum housing Since processing which gives surface low friction nature to metal mold in addition to hardened processing was performed, while exfoliation of the hard film is prevented, abrasion resistance also improves.

[0033] In invention according to claim 4, since it was made to perform hardening processing which irradiates a charged particle beam to the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, even if it is the case of the metal mold by the aluminium alloy ingredient which can be heat-treated only at the temperature of 150-180 degrees C or less, hardening processing by low-temperature annealing can be performed simple.

[0034] While setting to invention according to claim 5 and performing layer hardening processing in which a metal mold front face is made to diffuse and intercrystallize a hard nitride, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the 1st vacuum housing The activation means using a charged particle performs activation on the front face of metal mold, and hardening processing of the non-electrolyzed nickel-plating film within the 2nd vacuum housing. Gaseous-phase molecule detection means, such as a mass spectrograph, detecting the desorption of the impurity by which this metal mold front face was adsorbed at the time of the activation on said front face of metal mold within this 2nd vacuum housing, and supervising the activated state on this front face of metal mold Since it can process without a front face putting the metal mold by the aluminium alloy ingredient of activity to atmospheric air since it was made to make it transport, without putting metal mold into atmospheric air in the 1st vacuum housing which performs the layer hardening processing and surface hard film formation processing which follow and the effectiveness of activation can be checked, it becomes what has good effectiveness.

[0035] In invention according to claim 6, although a charged particle beam is irradiated at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, and a metal mold base material carries out shock heating only of said non-electrolyzed nickel-plating film on the front face of metal mold according to a physical operation of an electron ray so that the degree of hardness may not fall according to a temperature up in case hardening processing is carried out, the body of metal mold can prevent the temperature rise by cooling with cooling means, such as low-temperature cooling water and a liquid nitrogen shroud.

[0036] A charged particle beam irradiates at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature in invention according to claim 7, and since the surface flattening processing which carries out sputter etching of the non-electrolyzed nickel-plating film front face by which hardening processing was carried out with charged-particle impact means, such as reverse sputtering, in order to raise the surface lubricity is carried out and abrasion resistance made plan after carrying out hardening processing, surface flattening and its low friction nature of a metal-mold base may raise.

[0037] At the same time it supplies direct current power or high-frequency power to the metal target containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium as surface hard film formation processing in invention according to claim 8 and performs sputtering membrane formation on a metal mold front face in a sputtering operation of said metallic element Since the hard nitride which supplies high grade nitrogen gas to said metal mold front face, and contains said metallic element on said metal mold front face by reactive sputtering was formed, the thin film of a hard ceramic system can be formed easily.

[0038] In case the mixed ion beam of the argon and nitrogen which were generated by the source of a charged particle beam is irradiated in invention according to claim 9 at reactive sputtering and coincidence, at the beginning The film which uses one [ at least ] metal atom of aluminum and titanium as a principal component is formed in the metal mold by which surface hardening was carried out by lessening the rate of a nitrogen ion beam. Since the hard nitride with the inclination presentation which increased the rate of said nitrogen ion beam and made the rate of nitriding high gradually was formed, the adhesion of the hard nitride to a metal mold base is improved further.

[0039] In invention according to claim 10, as surface treatment equipment for enforcing the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1 Since it shall have a source of the electron cyclotron resonance mold plasma for forming a hard nitride in a metal mold front face using physical / chemical operation of the plasma, and a source of an ion beam for making a nitride diffuse and intercrystallize It becomes generable [ low temperature and the high-density plasma ], and what is restricted to low temperature treatment like the metal mold by the aluminium alloy ingredient becomes the surface treatment is convenient and possible.

[0040] In invention according to claim 11, it is related with the mixed plasma of the argon and nitrogen which were generated by the source of the electron cyclotron resonance mold plasma. The electron temperature in this plasma, The monitor of the plasma parameters, such as electron density and ion density, is carried out using plasma analysis means, such as the Langmuir probe. While controlling conditions, such as microwave power and discharge gas, by the control means in the field strength of the generate time of the plasma and optimizing the hard nitride formation to a metal mold front face Since the monitor of the partial pressure of the high grade nitrogen gas supplied at the time of hard nitride formation is carried out with a mass spectrometer and nitriding conditions are stabilized by the control means, it becomes that by which nitriding treatment was stabilized, and even if the conditions of a metal mold base change, optimization of film formation is attained.

[0041] In invention according to claim 12 In order to optimize the exposure energy and the exposure of the ion beam of this inert gas at the time of the inert gas ion irradiation generated by the source of an ion beam to the metal mold in which hardening processing was carried out by the hard nitridation Since charged-particle detection means which carry out a monitor, such as an energy analyzer and a faraday collector, were established Physical effectiveness, such as an ion bombardment which is made to diffuse the nitride formed in the metal mold surface, and is made to intercrystallize, can be made to perform proper, and it becomes that by which nitriding treatment was stabilized, and even if the conditions of a metal mold base change, optimization of film formation is attained.

[0042] While forming the cascade shower equipment which irradiates an electron ray all over a metal mold front face as an exposure means for irradiating a charged particle beam in invention according to claim 13 in the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature An armature-voltage control means to control the energy optimal amount of the electron ray which establishes a maintenance means to hold said metal mold itself by floating, is made to carry out adjustable [ of the electrical potential difference impressed to said metal mold ], and this metal mold front face receives, Since charged-particle detection means, such as a faraday collector which carries out the monitor of the amount of said electron ray, were established in order to set up the optimal dose, it becomes controllable [ low-temperature annealing and its annealing condition ].

[0043]

[Example] One example of this invention is explained based on drawing 1 thru/or drawing 3. First, the fundamental surface treatment approach of the metal mold 1 by the aluminium alloy ingredient is explained with reference to drawing 1. an aluminium alloy — an ingredient — charged-particle impact means, such as reverse sputtering, remove a surface oxide and an impurity within the vacuum housing by which evacuation was carried out in metal mold base material 1a, and a front face is activated (activation). Subsequently, without breaking a vacua, metal mold base material 1a is transported to plasma treatment and a membrane formation room, a nitride is formed in the surface of this metal mold base material 1a in the plasma which makes nitrogen a subject, and hardening layer 1b is formed in the surface of metal mold base material 1a by irradiating further the ion beam which is mainly concerned with an argon. furthermore, sputtering — titanium (Ti), aluminum (aluminum), or TiAl — an alloy — the nitride film of Ti, aluminum, or TiAl is formed in a metal mold base material 1a front face by reactive sputtering of the sputtered particles of a metal target, and nitrogen gas. Under the present circumstances, hard film 1c which gave the inclination presentation about the rate of nitriding by increasing the exposure of a nitrogen ion beam gradually by the source of an ion beam is

formed. Then, once metal mold base material 1a is taken out in atmospheric air, 1d of composite-coatings film which distributed the hard lubricity particles is formed according to wet process (non-electrolyzed nickel-Lynn plating), and it puts in in a vacuum housing again. Annealing hardening processing by the cascade shower of 1d of this composite-coatings film is performed cooling metal mold base material 1a, and a front face is orthopedically operated by sputter etching.

[0044] Incidentally, for hardening layer 1b, in the structure shown in drawing 1, 2-3 micrometers and hard film 1c are [ 1-2 micrometers and 1d of composite-coatings layers of a desirable dimension ] about 5 micrometers.

[0045] Subsequently, drawing 2 explains the example of a configuration of the surface treatment equipment for performing the above surface treatment approaches. First, it is installed so that it can be open for free passage, while the 1st vacuum housing 2 and 2nd vacuum housing 3 had maintained the vacua with the gate valve 4. Near the center in said vacuum housing 3, the work holder (maintenance means) 5 which holds metal mold base material 1A downward is formed here. This work holder 5 is a thing of electrode structure which holds said metal mold base material 1A in the condition of having floated electrically from the vacuum housing 3 (insulation), and it is constituted so that it may connect with RF generator 6 of the vacuum housing 3 exterior and high-frequency voltage (RF electrical potential difference) may be impressed. This RF generator 6 is having the matching equalization circuit included. Moreover, it is carried out to the direct-current bias power supply (armature-voltage control means) 7 being [ the vacuum housing 3 exterior ] connectable at said work holder 5. Within said vacuum housing 3, such a work holder 5 is made to counter, the ground electrode 8 is arranged caudad, and the reverse sputtering means (charged-particle impact means) 9 is constituted.

[0046] Moreover, in said vacuum housing 3, the mass spectrometer 10 which carried out slanting arrangement towards the opposite field of a work holder 5 and the ground electrode 8 is formed as a gaseous-phase molecule detection means, and it connects with measurement and the control system 11 of the vacuum housing 3 exterior. Furthermore, in a vacuum housing 3, the cascade shower equipment 12 which carried out slanting arrangement towards the opposite field of a work holder 5 and the ground electrode 8 on the reverse side in the mass spectrometer 10 is formed, and it connects with the power source 13 of the vacuum housing 3 exterior. Moreover, the faraday collector 14 is formed above this cascade shower equipment 12 as a charged-particle detection means in the vacuum housing 3. The liquid nitrogen shroud 15 equipped with the pumping system is formed in said work-holder 5 tooth back (top face) as a cooling means. In addition, it replaces with the liquid nitrogen shroud 15, and you may make it use low-temperature cooling water as a cooling means.

[0047] In addition, the evacuation system 17 is connected with said vacuum housing 3 through the vacuum bulb 16. A turbo molecular pump is used as this evacuation system 17.

[0048] On the other hand, the holder 21 which holds metal mold base material 1B downward is grounded near the center in said vacuum housing 2, it is prepared in it, the electrode 23 for targets which is located in this holder 21 lower part, and holds the metal target 22 is formed, and it connects with RF generator (or DC power supply) 24 of the vacuum housing 2 exterior. Moreover, it unites with a container wall and the source 25 of the ECR mold plasma (source of the electron cyclotron resonance mold plasma) in which it was made to arrange aslant towards the opposite field of these holders 21 and the electrode 23 for targets is formed. This source 25 of the ECR mold plasma is N<sub>2</sub> while connecting with the evacuation system 26. The gas feed system 28 for introducing the gas feed system 27 and Ar gas for introducing gas is connected. These gas feed systems 27 and 28 contain a rate controller (not shown). Furthermore, the Langmuir probe 29 made to face all over the opposite field of the source 25 of the ECR mold plasma, a holder 21, and the electrode 23 for targets is formed as a plasma analysis means, and is connected to the measurement system 30 of the vacuum housing 2 exterior. It turns to such a field and is high grade N<sub>2</sub>. The high grade nitrogen gas feed system 31 for introducing is also established.

[0049] Moreover, the gas feed system 34 and N<sub>2</sub> for introducing Ar gas, while the source 32

of an ion beam in which is made to arrange aslant towards the opposite field of a holder 21 and the electrode 23. A target is formed on a reverse side in the source 25 of the ECR mold plasma in a vacuum housing 2 and the control power source 33 of the vacuum housing 2 exterior is connected. The gas feed system 35 for introducing gas is connected. Above this source 32 of an ion beam, a mass spectrometer 36 is arranged in a vacuum housing 2, and it connects with measurement and the control system 37 of the vacuum housing 2 exterior. Moreover, the assembly with the faraday collector 39 used as the energy analyzer 38 and a charged-particle detection means is arranged near [ mass-spectrometer 36 ] this. It connects with the measurement system 40 of the vacuum housing 2 exterior as in common [ these energy analyzers 38 and faraday collectors 39 ] as said faraday collector 14.

[0050] In addition, the evacuation system 42 is connected with said vacuum housing 2 through the vacuum bulb 41.

[0051] In such surface treatment equipment, metal mold base material 1A by the aluminium alloy ingredient is first installed in the work holder 5 in a vacuum housing 3, and it is  $5 \times 10^{-7}$  Torr about the inside of a vacuum housing 3 by the evacuation system 17. Evacuation is carried out to extent. Then, Ar gas is introduced according to an argon gas feed system (not shown), and it is  $10^{-2}$  Torr. Discharge is generated as extent. Since the work holder 5 has electrode structure which floated from the vacuum housing 3 and RF electrical potential difference is impressed here by RF generator 6, discharge takes place between the ground electrodes 8, and the oxide of the front face (inferior surface of tongue) of metal mold base material 1A, moisture, and an impurity are removed by the so-called reverse sputtering. Thereby, let the front face of metal mold base material 1A be an active state. The condition of surface-activity-izing of metal mold base material 1A at this time is checked by analyzing the neutral particle (sputtered particles) by which the spatter was carried out using a mass spectrometer 10.

[0052] Since analysis of the sputtered particles under reverse sputtering is the pressure field which cannot use a mass spectrometer 10 directly, it is analyzed with a configuration as shown at drawing 3 here. That is, a mass spectrometer 10 is contained in the manifold 43 which has pore (orifice) 43a, and is attached and used for wall 3a of a vacuum housing 3. This manifold 43 is connected with the differential-pumping system 44. Thereby, the inside of a manifold 43 is always  $10^{-5}$  Torr. The vacuum is maintained at below and sputtered particles come into a mass spectrometer 10 through pore 43a. If dispersoid analysis of the components (for example, C, O, H, aluminum, etc.) of the configuration element and water of the oxide which the spatter was carried out and seceded from metal mold base material 1A, and an impurity is carried out and surface activity-ization is completed, since aluminum atom which is the main element which constitutes metal mold base material 1A will come to occupy most, it can judge easily.

[0053] Then, evacuation of the metal mold base material 1A is again carried out to a high vacuum, and it is transported, without being put into atmospheric air through a gate valve 4 into the vacuum housing 2 held beforehand at the high vacuum of  $10^{-7}$  Torr extent (especially a migration system is not shown). Thus, the transported metal mold base material is set to 1B. Subsequently, metal mold base material 1B receives the exposure of the mixed plasma of nitrogen and an argon by the source 25 of the ECR mold plasma in this vacuum housing 2. This mixed plasma is adjusted so that the mixing ratio of nitrogen ion and argon ion may be set in general to 7:3. Nitrogen ion is for the ion nitriding of the surface of metal mold base material 1B, and argon ion aims at the shock effect to this front face here. Moreover, nitrogen gas is supplied into a vacuum housing 2 from the high grade nitrogen gas feed system 31 near the front face of metal mold base material 1B, and the nitride AlN of aluminum is formed in such a plasma exposure and coincidence at the surface of metal mold base material 1B. The nitrogen atom in nitrogen gas serves as activity in response to an operation of the ion in the plasma and an electron, the aluminum atom of the front face of metal mold base material 1B by the aluminium alloy ingredient and an activity nitrogen atom serve as AlN according to surface reaction in a non-thermal equilibrium state, and this is because surface reaction is promoted in response to the impact of argon ion. A nitride layer is set to about 1-2

micrometers by this reaction.

[0054] In addition, it is suitable for the plasma treatment of metal mold base material 1B which contains an aluminium alloy ingredient since a temperature rise is not carried out to 150 degrees C or more even when not carrying out water cooling of the 100 degrees C or less when water cooling of the metal mold base material 1B is carried out, since the source 25 of the ECR mold plasma is used by this example about this plasma treatment.

[0055] Moreover, the conditions of the nitride stratification by the nitriding to metal mold base material 1B analyze the plasma by the Langmuir probe 29 and its measurement system 30, and they perform it, carrying out the monitor of the condition. Thereby, it is a quantity of gas flow at the time of plasma production (Ar and N<sub>2</sub>), and N<sub>2</sub>. Change of the plasma state by the flow rate of Ar, microwave power, gas pressure, and magnetic field strength can be known, and it becomes controllable [ conditions ]. Furthermore, the monitor also of the partial pressure in the vacuum housing 2 of the high grade nitrogen gas supplied by the high grade nitrogen gas feed system 31 can be carried out in a mass spectrometer 36, and its measurement and control system 37. In addition, since it is not used for coincidence, the measurement and the control systems 11 and 37 over these mass spectrometers 10 and 36 are not established separately, but you may make it share them only as one of the two. Anyway, formation conditions can be optimized, even if the size of metal mold base material 1B changes about the nitride stratification of metal mold base material 1B with these monitor means or a configuration changes.

[0056] In addition, in the Langmuir probe 29, the temperature of the electron in the plasma, a consistency, the consistency of ion, etc. are analyzable. Since these change the condition at the time of plasma production even if the microwave frequency of 2.54GHz and magnetic-field-strength 875Gauss have become settled, they are because it is always required to carry out monitoring.

[0057] By the way, in an operation of the ECR plasma using the source 25 of the ECR mold plasma, the acceleration exposure of the mixed ion beam of nitrogen and an argon is carried out by the source 32 of an ion beam at this metal mold base material 1B at the same time it forms a nitride layer in the surface of metal mold base material 1B. The acceleration voltage of an ion beam is at most 2kV, and is usually made into 1kV order here. In addition, when the degree of nitriding of a nitride layer is low, an argon ion beam is made to mix the nitrogen ion beam of an amount a little, although a nitrogen ion beam is not usually irradiated. Anyway, the nitride of the surface of metal mold base material 1B is permeated and diffused inside a front face according to the physics and chemical effectiveness of an ion beam, and low temperature can realize effectiveness same with carrying out by heat treatment in a non-thermal equilibrium process. An ion beam will bear the role which a nitride intercrystallizes this surface, and hardens and processes [ reforming ] a surface.

[0058] Here, since the acceleration energy and the exposure of an ion beam are an important parameter which influences such effectiveness, they are detected here by the assembly and its measurement system 40 of the energy analyzer 38 and the faraday collector 39 of a reflective electric-field mold, and control the control power source 33 of the source 32 of an ion beam. For the exposure of  $8 \times 10^5 - 2 \times 10^4$  Torr and an ion beam, the nitride stratification by the ECR plasma is  $10^6$  Torr, if it is during the nitriding treatment by the plasma and is after the nitriding treatment by the plasma under a pressure comparable as it. It is made to carry out under the pressure of a base. In addition, as for the assembly of the energy analyzer 38 and the faraday collector 39, it is desirable to arrange in the location which counters the source 32 of an ion beam.

[0059] after such nitride stratification of a metal mold base material 1B surface, osmosis and diffusion, and intercrystallization processing — Ti, aluminum, or TiAl — a compound — these nitrides are formed by reactive sputtering using the metal target 22. Under the present circumstances, argon gas is introduced according to the argon gas feed system which is not illustrated, and they are  $10^2 - 10^1$  Torr. A degree of vacuum is set up and made to discharge by extent. High grade nitrogen gas is supplied and the hard film of TiN, AlN, or TiAlN is formed in a metal mold base material 1B front face by 1-2-micrometer thickness by reactive



sputtering from the high-vacuum nitrogen gas feed system 31 at such initiation and coincidence of discharge.

[0060] Under the present circumstances, if these nitrides film is suddenly formed in a metal mold base material 1B front face, the film will become easy to separate with the difference of internal stress with front faces and these nitride film, and the property of the junction interface of a metal and a ceramic thin film. In case the nitride of a target element is formed in a metal mold base material 1B front face by reactive sputtering at this example, then, at first Improvement in adhesion with a base material front face is aimed at by forming membranes as film with many rates of a film metallurgy group element with many major elements of this metal mold base material 1B front face. the rate of nitriding is gradually increased by increasing gradually the amount of a nitrogen ion beam irradiated from reactant gas (namely, nitrogen gas) or the source 32 of an ion beam — making — SUTOIKIO — he gives an inclination presentation and is trying to form a metric nitride system ceramic coat That is, although the source 32 of an ion beam irradiates the mixed ion beam of nitrogen and an argon, the nitrogen ion beam in this mixed ion beam is made to increase gradually. An argon ion beam acts as assistant ion of a reaction, and it is used here in order to aim at stress relaxation at the time of film formation, and promotion of surface reaction. In addition, also in this process, the monitor of the partial pressure of nitrogen gas, the acceleration voltage of an ion beam, and the exposure of an ion beam is carried out with a monitor means which was mentioned above.

[0061] After performing such surface treatment to metal mold base material 1B, wet process performs composite-coatings processing which makes non-electrolyzed nickel-Lynn plating a matrix. Boron nitride (BN) or a diamond ultrafine particle is distributed here as a hard lubricity particle. The thickness of these plating film is just at most about 5 micrometers. After putting in into a vacuum housing 3 again and carrying out evacuation although it has a certain amount of degree of hardness and a low friction property even when such plating film remains as it is, it is irradiating an electron ray in the shape of a shower to the plating film of the front face of metal mold base material 1A with cascade shower equipment 12, and annealing by the electron ray is performed. Under the present circumstances, it is good to carry out cooling by the liquid nitrogen shroud 15 that what is necessary is to anneal only the plating film of the front face of metal mold base material 1A, so that the temperature inside a base material may not rise. Under the present circumstances, metal mold base material 1A is based on an aluminium alloy ingredient, and since thermal conductivity is good, it becomes the large thing of the cooling effect. Since an electron ray spreads round the crevice of metal mold base material 1A etc. and it enables it to also control the energy of an electron ray at this time, in this example, connection with a work holder 5 (metal mold base material 1A) of bias DC power supply 7 is enabled. The monitor of the dose of such an electron ray is carried out to the faraday collector 14 by the measurement system 40, and it should just perform conditioning.

[0062] Argon ion performs sputter etching after the annealing treatment by such electron ray using the reverse sputtering means 9 within the same vacuum housing 3, surface roughness of the composite-coatings film etc. is improved, and lubrication and low friction nature are pulled out.

[0063]

[Effect of the Invention] The point that according to invention according to claim 1 the metal mold using the aluminium alloy ingredient which uses aluminum as a principal component serves as an aluminum oxide in atmospheric air since activity [ atom / aluminum ], or an impurity tends to adsorb is noted. Since the hardening layer which removed these, could activate this metal mold front face again before plasma treatment, was made to permeate and diffuse the hard nitride which nitrided the metallic element on the front face of metal mold by the nitridation of this plasma, and was formed, and was intercrystallized was formed The hardness of a metal mold surface can be raised to about 8 times of own hardness of a metal mold base material, and, for this reason, the effectiveness of the hard film for the abrasion resistance formed in a metal mold front face can fully be pulled out.

[0064] Since according to invention according to claim 2 the inclination presentation to which

the rate of nitriding becomes high was given so that the hard film formed by the hard nitride containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium and it separated from the metal mold front face to this hard nitride, the internal stress of a hard nitride can be eased and the adhesion of the hard nitride to metal mold can be improved.

[0065] Layer hardening processing in which a metal mold front face is made to diffuse and intercrystallize a hard nitride according to invention according to claim 3, By forming in a metal mold front face the non-electric-field nickel-plating film which has the low friction nature which distributed the lubricative hard particle by plating processing, after performing surface hard film formation processing which forms the hard film within the same vacuum housing Abrasion resistance can also be raised while being able to prevent exfoliation of the hard film, since it was made to perform processing which gives surface low friction nature to metal mold in addition to hard-ized processing.

[0066] Since it was made to perform hardening processing which irradiates a charged particle beam to the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature according to invention according to claim 4, even if it is the case of the metal mold by the aluminium alloy ingredient which can be heat-treated only at the temperature of 150-180 degrees C or less, hardening processing by low-temperature annealing can be performed simple.

[0067] While performing layer hardening processing in which a hard nitride is made to diffuse and intercrystallize, and surface hard film formation processing which forms the hard film within the 1st vacuum housing on a metal mold front face according to invention according to claim 5 The activation means using a charged particle performs activation on the front face of metal mold, and hardening processing of the non-electrolyzed nickel-plating film within the 2nd vacuum housing. Gaseous-phase molecule detection means, such as a mass spectrograph, detecting the desorption of the impurity by which this metal mold front face was adsorbed at the time of the activation on said front face of metal mold within this 2nd vacuum housing, and supervising the activated state on the front face of metal mold Since it was made to make it transport, without putting metal mold into atmospheric air in the 1st vacuum housing which performs the layer hardening processing and surface hard film formation processing which follow Since it can process without a front face putting the metal mold by the aluminium alloy ingredient of activity to atmospheric air and the effectiveness of activation can be checked, it can consider as what has good effectiveness.

[0068] According to invention according to claim 6, a charged particle beam is irradiated at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, in case hardening processing is carried out, a metal mold base material carries out shock heating only of said non-electrolyzed nickel-plating film on the front face of metal mold according to a physical operation of an electron ray so that the degree of hardness may not fall according to a temperature up, but since the body of metal mold was cooled with cooling means, such as low-temperature cooling water and a liquid nitrogen shroud, the temperature rise can be prevented.

[0069] Since the charged particle beam was irradiated at the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature, surface flattening processing which carries out sputter etching of the non-electrolyzed nickel-plating film front face by which hardening processing was carried out with charged-particle impact means, such as reverse sputtering, in order to raise the surface lubricity is performed and abrasion resistance was made plan according to invention according to claim 7 after carrying out hardening processing, surface flattening and its low friction nature of a metal-mold base can raise.

[0070] At the same time according to invention according to claim 8 it supplies direct current power or high-frequency power to the metal target containing one [ at least ] metallic element of aluminum and titanium as surface hard film formation processing and performs sputtering membrane formation on a metal mold front face in a sputtering operation of said metallic element Since the hard nitride which supplies high grade nitrogen gas to said metal mold front face, and contains said metallic element on said metal mold front face by reactive sputtering was formed, the thin film of a hard ceramic system can be formed easily.

[0071] In case the mixed ion beam of the argon and nitrogen which were generated by the



source of a charged particle beam is irradiated at reactive sputtering and coincidence according to invention according to claim 9, at the beginning The film which uses one [ at least ] metal atom of aluminum and titanium as a principal component is formed in the metal mold by which surface hardening was carried out by lessening the rate of a nitrogen ion beam. Since the hard nitride with the inclination presentation which increased the rate of said nitrogen ion beam and made the rate of nitriding high gradually was formed, the adhesion of the hard nitride to a metal mold base is further improvable.

[0072] According to invention according to claim 10, as surface treatment equipment for enforcing the surface treatment approach of the aluminum metal mold for injection molding according to claim 1 Since it shall have a source of the electron cyclotron resonance mold plasma for forming a hard nitride in a metal mold front face using physical / chemical operation of the plasma, and a source of an ion beam for making a nitride diffuse and intercrystallize It becomes generable [ low temperature and the high-density plasma ], and what is restricted to low temperature treatment like the metal mold by the aluminium alloy ingredient can perform the surface treatment convenient.

[0073] According to invention according to claim 11, it is related with the mixed plasma of the argon and nitrogen which were generated by the source of the electron cyclotron resonance mold plasma. The electron temperature in this plasma, The monitor of the plasma parameters, such as electron density and ion density, is carried out using plasma analysis means, such as the Langmuir probe. While controlling conditions, such as microwave power and discharge gas, by the control means in the field strength of the generate time of the plasma and optimizing the hard nitride formation to a metal mold front face Since the monitor of the partial pressure of the high grade nitrogen gas supplied at the time of hard nitride formation is carried out with a mass spectrometer and it was made to stabilize nitriding conditions by the control means, even if it can stabilize nitriding treatment and the conditions of a metal mold base change, optimization of film formation is attained.

[0074] According to invention according to claim 12 In order to optimize the exposure energy and the exposure of the ion beam of this inert gas at the time of the inert gas ion irradiation generated by the source of an ion beam to the metal mold in which hardening processing was carried out by the hard nitridation Since charged-particle detection means which carry out a monitor, such as an energy analyzer and a faraday collector, were established Even if it can make physical effectiveness, such as an ion bombardment which is made to diffuse the nitride formed in the metal mold surface, and is made to intercrystallize, able to perform proper, and it can stabilize nitriding treatment and the conditions of a metal mold base change, optimization of film formation is attained.

[0075] While forming the cascade shower equipment which irradiates an electron ray all over a metal mold front face as an exposure means for irradiating a charged particle beam in the non-electrolyzed nickel-plating film which has low friction nature according to invention according to claim 13 An armature-voltage control means to control the energy optimal amount of the electron ray which establishes a maintenance means to hold said metal mold itself by floating, is made to carry out adjustable [ of the electrical potential difference impressed to said metal mold ], and this metal mold front face receives, Since charged-particle detection means, such as a faraday collector which carries out the monitor of the amount of said electron ray, were established in order to set up the optimal dose, control of low-temperature annealing and its annealing condition can be performed.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3470

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

| (51) IntCl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 2 3 C 28/00            | A    | 7516-4K |     |        |
| 8/36                     |      |         |     |        |
| 28/04                    |      |         |     |        |
| // B 2 9 C 33/38         |      | 8823-4F |     |        |
| 45/26                    |      | 7158-4F |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-146609

(22) 出願日 平成5年(1993)6月18日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 田中 正治

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 島崎 裕

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

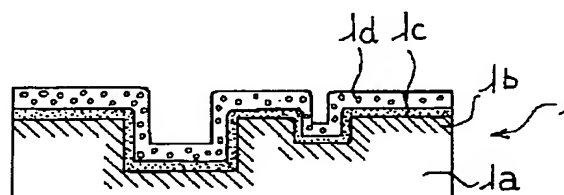
(74) 代理人 弁理士 柏木 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【目的】 金型表面に形成する耐摩耗性のための硬質膜の効果を十分に引出し得るようにすること。

【構成】 アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金材料を用いた金型1表面を活性化した後、この金型1表面の金属元素を窒化して硬質窒化物を形成するとともにこの硬質窒化物を前記金型1表面に拡散させて固溶体化した硬化層1bを形成し、この硬化層1b表面に硬質膜1cを形成するようにした。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金材料を用いた金型表面を活性化した後、この金型表面の金属元素を窒化して硬質窒化物を形成するとともにこの硬質窒化物を前記金型表面に拡散させて固溶体化した硬化層を形成し、この硬化層表面に硬質膜を形成するようにしたことを特徴とする射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項2】 硬質膜をアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む硬質窒化膜により形成し、この硬質窒化膜に金型表面から離れる程窒化率が高くなる傾斜組成を持たせたことを特徴とする請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項3】 金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを同一の真空容器内で行った後、金型表面にめっき処理により潤滑性硬質粒子を分散させた低摩擦性を有する無電界ニッケルめっき膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項4】 低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射する硬化処理を施すようにしたことを特徴とする請求項3記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項5】 金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを第1の真空容器内で行うとともに、金型表面の活性化処理と無電解ニッケルめっき膜の硬化処理とを荷電粒子を用いた活性化手段により第2の真空容器内で行い、この第2の真空容器内での前記金型表面の活性化処理時にこの金型表面に吸着された不純物の脱離を気相分子検出手段により検出してこの金型表面の活性化状態を監視しながら、後続する層硬化処理と表面硬質膜形成処理とを行う第1の真空容器内に前記金型を大気中に曝すことなく移送させるようにしたことを特徴とする請求項4記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項6】 低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理する際に、金型表面の前記無電解ニッケルめっき膜のみを電子線の物理的作用により衝撃加熱するとともに、冷却手段により金型自体を冷却するようにしたことを特徴とする請求項4記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項7】 低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理した後、硬化処理された無電解ニッケルめっき膜表面を荷電粒子衝撃手段によりスパッタエッチングする表面平坦化処理を行うようにしたことを特徴とする請求項4記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項8】 表面硬質膜形成処理として、アルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む金属タ

2

ーゲットに直流電力又は高周波電力を供給して前記金属元素のスパッタリング作用で金型表面にスパッタリング成膜を行うと同時に、前記金型表面に高純度窒素ガスを供給して反応性スパッタリングにより前記金型表面に前記金属元素を含む硬質窒化膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項2記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項9】 荷電粒子ビーム源によって生成されたアルゴンと窒素との混合イオンビームの照射を反応性スパッタリングと同時に行う際、当初は、窒素イオンビームの割合を少なくして表面硬化処理された金型にアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属原子を主成分とする膜を形成し、次第に、前記窒素イオンビームの割合を増して窒化率を高めた傾斜組成を持つ硬質窒化膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項8記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法。

【請求項10】 金型表面にプラズマの物理的・化学的作用を利用して硬質窒化物を形成するための電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源と、窒化物を拡散・固溶体化させるためのイオンビーム源とを有することを特徴とする請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法を実施するための表面処理装置。

【請求項11】 電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源により生成されたアルゴンと窒素との混合プラズマに関してこのプラズマ中の電子温度、電子密度、イオン密度等のプラズマパラメータをモニタするプラズマ解析手段と、硬質窒化膜形成時に供給される高純度窒素ガスの分圧をモニタする質量分析計とを設け、プラズマ解析手段のモニタ結果に基づき前記プラズマの生成時の磁界強度、マイクロ波電力、放電ガス等の条件を制御して金型表面に対する硬質窒化膜形成を最適化するとともに前記質量分析計のモニタ結果に基づき硬質窒化膜形成時の窒化条件を安定化させる制御手段を設けたことを特徴とする請求項10記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理装置。

【請求項12】 硬質窒化物形成により硬化処理された金型に対するイオンビーム源により生成された不活性ガスイオン照射時のこの不活性ガスのイオンビームの照射エネルギーとその照射量とを最適化するためにモニタするエネルギー分析器及び荷電粒子検出手段を設けたことを特徴とする請求項10記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理装置。

【請求項13】 低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射するための照射手段として金型表面全面に電子線を照射する電子シャワー装置を設けるとともに、前記金型自体を浮動状態で保持する保持手段を設け、前記金型に印加する電圧を変化させてこの金型表面が受ける電子線のエネルギー最適量を制御する電圧制御手段と、最適照射量を設定するために前記電子線の量をモニタする荷電粒子検出手段とを設けたことを

3

特徴とする請求項4記載の射出成形用アルミニウム合金の表面処理方法を実施するための表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、射出成形用アルミニウム合金の表面処理方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、射出成形用合金として、汎用樹脂成形では鉄鋼系材料が多用されており、精密転写性を要する樹脂射出成形ではこれらの材料中でも、例えば、プレバードン鋼のようにグレードの高い高価なものが用いられている。

【0003】 このような汎用樹脂成形用合金材料として、最近では、非鉄軽合金材料が検討されており、特に、アルミニウム合金系は、軽量で切削等の機械加工性がよい上に、再利用できるとか、溶接加工ができる、といった利点を持ち、金型製作のコスト軽減や製品の開発期間短縮のための試作用金型として、或いは、精密転写性を必要としない成形用合金の材料として検討されている。

【0004】 ところで、近年では、樹脂（プラスチック）射出成形の分野にあっても、新材料、所謂、エンジニアリングプラスチックが使われるようになってきている。そこで、ガラス繊維やSiCなどの無機質の硬い繊維の入ったプラスチック成形においても、アルミニウム合金系が実用化されれば、

- ・ 型製作期間の短縮化
- ・ 金型の軽量化
- ・ 良好なる熱伝導性による成形サイクルの短縮化
- ・ 再利用の容易性（小さな金型が大きな金型の再利用加工で可能となる）

等の利点からして、製品開発や製造ラインにとって莫大な効果が得られることが期待される。

【0005】 ところが、アルミニウム合金は、A7075材（超々ジュラルミン）であっても、その表面硬度はピッカース硬度が高々Hv150程度であり、ガラス繊維やSiCなどの高硬度繊維入りの樹脂を射出成形すると、短時間で金型の成形面が摩耗してしまい、ダレが発生したり、摩耗面から樹脂が漏れて成形品にバリが発生するとか、形状寸法や成形面の状態変化により、成形品の品質が著しく低下するので実用に適さないという問題がある。

【0006】 このような問題に対する解決策の一つとして、例えば、特公昭57-14291号公報、特公昭59-35771号公報、特開昭63-303714号公報などによれば、アルミニウム合金からなる金型表面に硬質アルマイト処理（陽極酸化膜）を施して硬質アルマイト膜を形成することにより、耐久性を向上させるようにした射出成形用金型が検討されている。ここに、このような硬質アルマイト膜の硬度は、ピッカース硬度が最

4

大でHv400程度有するものの、母材となるアルミニウム合金のピッカース硬度が前述したようにHv150程度であるので、この金型を実用に耐え得るようになるためには、硬質アルマイト膜の膜厚を30 $\mu$ m以上にする必要はある。しかし、硬質アルマイト膜の膜厚制御は難しい上に、例えば形状寸法を変化させたくない箇所（例えば、嵌め合い箇所など）にマスクを施して硬質アルマイト処理をしない部分を作ることは、ウェットプロセス上では難しいものである。さらには、表面処理後の寸法精度の要求されるとき（例えば、表面処理後の寸法変化が5 $\mu$ m以下に規定されるようなとき）には、ウェットプロセスにより金属表面を処理する方法は適用できない不都合もある。また、ウェットプロセスにおいては、従来の電気めっき法の他に、無電解Ni-Pめっきや、無電解Ni-Pマトリックス中に硬質微粒子や潤滑性微粒子を分散共析させた複合めっきを、アルミニウム合金系金型に用いた例も報告されている（例えば、特開平1-168407号公報、特開昭63-188022号公報参照）。

【0007】 しかし、このようなめっきプロセスでは、下地（母材表面）の表面粗さや前処理の仕方などによってめっき膜（複合めっき膜を含む）の特性が大きく変わってしまい、成膜条件の制御が難しいものとなる。さらに、無電解めっきに関して、例えば、めっき皮膜のままでは無電解Ni-P皮膜の場合にはその膜厚を数10 $\mu$ mとかなり厚くしてもピッカース硬度が高々Hv500程度であり、実用的には熱処理を施してその析出硬度により硬度を上げなければならないものとなる。この熱処理条件は、概ね、400℃で数時間必要となる。ちなみに、SiC等の硬質粒子を分散させた無電解Ni-P複合めっき膜（Ni-P-SiC）ではHv700程度であり、400℃、2時間の熱処理によりHv1000程度で析出硬化することが知られている。

【0008】 ところが、本発明者らの実験によれば、アルミニウム合金、例えばA7075のような超々ジュラルミンではその母材を180℃、1時間なる条件で加熱すると、硬度が30～35%程度低下し、200℃を超えると硬度の低下が著しくなることが判明したものである。よって、A7075系材料を金型に使用して表面硬化処理を行う場合には、そのプロセス温度を150℃以下に抑えることが望ましいと考えられる。従って、無電解Ni-Pめっき膜は、ウェットプロセス（めっきプロセス）を低温で行うことができて、実用的な表面硬化膜としてアルミニウム合金上に処理する場合には母材の硬度を低下させない温度条件で処理しなければならないものとなる。

【0009】 その他、金型に対するドライプロセスによる硬化処理として、PVD（Physical Vapor Deposition）法、例えば、イオンプレーティング法やスパッタリング法により金型表面を改質する方法が種々の公報等

5

により知られている。一般に、これらのプロセスでは、薄い硬質膜が密着性よく金型表面に形成されることになる。中でも、例えば特開昭59-118419号公報によれば、成形面に耐摩耗性及び耐蝕性を有する金属、金属酸化物、金属窒化物或いは金属炭化物のAからμオーダーの薄膜（硬質膜）を金型表面にイオンプレーティング法或いはスパッタリング法により形成して高精度な金型を作製するとともに、金型の長寿命化を図るようにしている。また、特開平2-214619号公報によれば、

アルミニウムからなる金型表面に超硬合金からなる中間被膜を形成し、その表面に反応性スパッタリング法により窒化チタン或いは炭化チタンを形成することにより金型表面に多層膜からなる硬質膜を形成し、金型を長寿命化させるようにした金型表面改質方法が提案されている。

【0010】ここに、このような従来のドライプロセスによる表面処理法（表面改質法）の場合、薄い硬質膜形成により金型の形状寸法の変化を防止することや、膜組成の制御等は容易になし得る。しかし、イオンプレーティング法にあっては金型表面に薄膜を形成する際に金型を例えば300℃前後といった高温に加熱しながら薄膜を形成することになるため、アルミニウム合金は180℃程度の熱処理によっても強度が低下してしまうので、金型母材自体の硬度が低下してしまうという問題がある。また、スパッタリング法にあっては、比較的低温処理が可能であるものの、硬質膜を1~3μm程度の膜厚で形成しても金型表面と膜との内部応力が異なるなどの理由や、金型母材自体の硬度がビッカース硬度Hv150程度であるといった理由により、硬質膜の亀裂や剥離等が発生してしまう問題がある。また、超硬合金からなる中間被膜を形成するといった方法をとる場合にはコスト高となってしまう。

【0011】ちなみに、ドライプロセスとしては、上記のPVD法の他に、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、例えば、プラズマCVD法や熱CVD法による硬質膜形成法があるが、処理温度が通常でも600℃以上となるため、アルミニウム合金材料の表面改質には適さないものである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このような従来技術に関する課題を明らかにするため、本発明者らの行った実験結果を図4に示す。この実験は、アルミニウム合金材料（JIS A7075系）の表面にSiC硬質粒子分散無電解Ni-Pめっき膜を5μmの厚さでコーティングしたものをサンプルA、TiNをイオンプレーティング法により2μmの厚さでコーティングしたものをサンプルBとして用意し、これらのサンプルA、Bの表面性状（状態）を連続荷重式スクラッチ試験機により摩擦性の面から評価したものである。この摩擦係数や引っ掻き痕（条痕）の形態観察の結果によれば、以下のことが判

6

明したものである。

【0013】① サンプルA（SiC硬質粒子分散無電解Ni-Pめっき膜）は、熱処理なしで膜自体の硬度は厚さ5μmの膜の場合でビッカース硬度Hv350程度である。

② サンプルAの摩擦係数は、低荷重から高荷重に渡って大きな変化はなく、その摩擦係数μは0.4程度であり、スタイラス（引っ掻き針）に加える荷重が450gでようやく膜の剥離が生じたものである。

③ サンプルB（イオンプレーティングTiN膜）は膜厚2μmでビッカース硬度Hvが約1300程度である。

④ サンプルBは、低荷重においても摩擦係数μが0.5と大きく、スタイラスに加える荷重が100g程度から膜の剥離が生じたものである。

【0014】サンプルA、Bのような2種類の表面改質コーティングを実際のアルミニウム合金金型（JIS A7075系）に適用すると、ビッカース硬度Hvが1200程度のガラス繊維が50%（wt・%）入っているポリカーボネート樹脂の射出成形においては、イオンプレーティングTiN膜は剥離が激しいものとなる。もっとも、金型表面との密着性は良好であり、剥離されながらも完全に膜がなくなってしまうようなことはない（即ち、剥離状態は凝集剥離である）。これは、TiN膜の硬度（Hv1300~2000）が大きい、脆いため、薄膜の場合には金型母材が樹脂圧により塑性変形となり（アルミニウム合金母材の硬度が小さいため）、割れが起きているためであると考えられる。さらに、このTiN膜の摩擦係数が大きいため、樹脂中のガラス繊維の強い衝撃に対して激しい応力が発生するためであると考えられる。

【0015】一方、SiC硬質粒子分散無電解Ni-Pめっき膜は、膜の硬度自体はイオンプレーティングTiN膜に比べて小さいが、膜の低摩擦性によりガラス繊維の衝撃が緩和されるとともに、膜の粘り強さによりガラス繊維の摩耗痕は発生したとしても浅くて膜の剥離も小さいものである。

【0016】本発明は、このような実験的事実に基づき、アルミニウム合金による金型表層を硬化処理することにより耐摩耗性の硬質膜として効果を十分に引出すための基礎を与え、耐摩耗性のこの硬質膜がガラス繊維を含む樹脂の圧力や衝撃を受けても応力割れが生じないように金型母材表面の変形を防ぎ、金型母材に対して耐摩耗性の硬質膜を傾斜組成を持つものとするにより金型母材との密着力を補強すること、さらに、このような硬質膜の摩擦性向上を図るために低摩擦性を有する膜を付けること、さらに、この膜を硬質化・平滑化することにより耐摩耗性を増強し実用的なアルミニウム合金系金型とすることを目的とする。

【0017】

7

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明では、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金材料を用いた金型表面を活性化した後、この金型表面の金属元素を窒化して硬質窒化物を形成するとともにこの硬質窒化物を前記金型表面に拡散させて固溶体化した硬化層を形成し、この硬化層表面に硬質膜を形成するようにした。

【0018】請求項2記載の発明では、硬質膜をアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む硬質窒化膜により形成し、この硬質窒化膜に金型表面から離れる程窒化率が高くなる傾斜組成を持たせた。

【0019】請求項3記載の発明では、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを同一の真空容器内で行った後、金型表面にめっき処理により潤滑性硬質粒子を分散させた低摩擦性を有する無電界ニッケルめっき膜を形成するようにした。

【0020】請求項4記載の発明では、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射する硬化処理を施すようにした。

【0021】請求項5記載の発明では、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを第1の真空容器内で行うとともに、金型表面の活性化処理と無電解ニッケルめっき膜の硬化処理とを荷電粒子を用いた活性化手段により第2の真空容器内で行い、この第2の真空容器内での前記金型表面の活性化処理時にこの金型表面に吸着された不純物の脱離を気相分子検出手段により検出してこの金型表面の活性化状態を監視しながら、後続する層硬化処理と表面硬質膜形成処理とを行う第1の真空容器内に前記金型を大気中に曝すことなく移送させるようにした。

【0022】請求項6記載の発明では、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理する際に、金型表面の前記無電解ニッケルめっき膜のみを電子線の物理的作用により衝撃加熱するとともに、冷却手段により金型自体を冷却するようにした。

【0023】請求項7記載の発明では、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理した後、硬化処理された無電解ニッケルめっき膜表面を荷電粒子衝撃手段によりスパッタエッチングする表面平坦化処理を行うようにした。

【0024】請求項8記載の発明では、表面硬質膜形成処理として、アルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む金属ターゲットに直流電力又は高周波電力を供給して前記金属元素のスパッタリング作用で金型表面にスパッタリング成膜を行うと同時に、前記金型表面に高純度窒素ガスを供給して反応性スパッタリングにより前記金型表面に前記金属元素を含む硬質窒化膜を形成するようにした。

8

【0025】請求項9記載の発明では、荷電粒子ビーム源によって生成されたアルゴンと窒素との混合イオンビームの照射を反応性スパッタリングと同時に行う際、当初は、窒素イオンビームの割合を少なくして表面硬化処理された金型にアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属原子を主成分とする膜を形成し、次第に、前記窒素イオンビームの割合を増して窒化率を高くした傾斜組成を持つ硬質窒化膜を形成するようにした。

【0026】請求項10記載の発明では、請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法を実施するための表面処理装置として、金型表面にプラズマの物理的・化学的作用を利用して硬質窒化物を形成するための電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源と、窒化物を拡散・固溶体化させるためのイオンビーム源とを有するものとした。

【0027】請求項11記載の発明では、電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源により生成されたアルゴンと窒素との混合プラズマに関してこのプラズマ中の電子温度、電子密度、イオン密度等のプラズマパラメータをモニタするプラズマ解析手段と、硬質窒化膜形成時に供給される高純度窒素ガスの分圧をモニタする質量分析計とを設け、プラズマ解析手段のモニタ結果に基づき前記プラズマの生成時の磁界強さ、マイクロ波電力、放電ガス等の条件を制御して金型表面に対する硬質窒化膜形成を最適化するとともに前記質量分析計のモニタ結果に基づき硬質窒化膜形成時の窒化条件を安定化させる制御手段を設けた。

【0028】請求項12記載の発明では、硬質窒化物形成により硬化処理された金型に対するイオンビーム源により生成された不活性ガスイオン照射時のこの不活性ガスのイオンビームの照射エネルギーとその照射量とを最適化するためにモニタするエネルギー分析器及び荷電粒子検出手段を設けた。

【0029】請求項13記載の発明では、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射するための照射手段として金型表面全面に電子線を照射する電子シャワー装置を設けるとともに、前記金型自体を浮動状態で保持する保持手段を設け、前記金型に印加する電圧を変えてこの金型表面が受ける電子線のエネルギー最適量を制御する電圧制御手段と、最適照射量を設定するために前記電子線の量をモニタする荷電粒子検出手段とを設けた。

【0030】

【作用】請求項1記載の発明においては、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金材料を用いた金型はアルミニウム原子が活性なため大気中で酸化アルミニウムとなったり不純物が吸着しやすい点に着目し、これらを除去してプラズマ処理前にこの金型表面を再び活性化でき、このプラズマの窒化作用により金型表面の金属元素を窒化して形成した硬質窒化物を浸透・拡散させて固溶



9

体化した硬化層を形成することで、金型表層の硬さを金型母材自身の硬さの8倍程度に高めることができ、このため、金型表面に形成する耐摩耗性のための硬質膜の効果を十分に引出せる。

【0031】請求項2記載の発明においては、硬質膜をアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む硬質窒化膜により形成し、この硬質窒化膜に金型表面から離れる程窒化率が高くなる傾斜組成を持たせることにより、硬質窒化膜の内部応力が緩和され、金型に対する硬質窒化膜の密着性が改善される。

【0032】請求項3記載の発明においては、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを同一の真空容器内で行った後、金型表面にめっき処理により潤滑性硬質粒子を分散させた低摩擦性を有する無電界ニッケルめっき膜を形成することで、金型に硬質化処理に加えて表面低摩擦性を付与する処理を施したので、硬質膜の剥離が防止されるとともに、耐摩耗性も向上するものとなる。

【0033】請求項4記載の発明においては、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射する硬化処理を施すようにしたので、150～180℃以下の温度でしか熱処理できないアルミニウム合金材料による金型の場合であっても低温アニールによる硬化処理を簡便に行える。

【0034】請求項5記載の発明においては、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを第1の真空容器内で行うとともに、金型表面の活性化処理と無電解ニッケルめっき膜の硬化処理とを荷電粒子を用いた活性化手段により第2の真空容器内で行い、この第2の真空容器内での前記金型表面の活性化処理時にこの金型表面に吸着された不純物の脱離を質量分析器等の気相分子検出手段により検出してこの金型表面の活性化状態を監視しながら、後続する層硬化処理と表面硬質膜形成処理とを行う第1の真空容器内に金型を大気中に曝すことなく移送させるようにしたので、表面が活性のアルミニウム合金材料による金型を大気中に曝すことなく処理でき、活性化の効果を確認できるので、効率のよいものとなる。

【0035】請求項6記載の発明においては、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理する際に、金型母材が昇温によりその硬度が低下することがないように金型表面の前記無電解ニッケルめっき膜のみを電子線の物理的作用により衝撃加熱するが、金型本体は低温冷却水や液体窒素シュラウド等の冷却手段により冷却することでその温度上昇を防止できる。

【0036】請求項7記載の発明においては、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理した後、硬化処理された無電解ニッケルめっき膜表面をその表面潤滑性を向上させるために逆ス

10

パッタリング等の荷電粒子衝撃手段によりスパッタエッチングする表面平坦化処理を行い、耐摩耗性を図るようにしたので、金型基体の表面平坦化とその低摩擦性とを向上させ得るものとなる。

【0037】請求項8記載の発明においては、表面硬質膜形成処理として、アルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む金属ターゲットに直流電力又は高周波電力を供給して前記金属元素のスパッタリング作用で金型表面にスパッタリング成膜を行うと同時に、前記金型表面に高純度窒素ガスを供給して反応性スパッタリングにより前記金型表面に前記金属元素を含む硬質窒化膜を形成するようにしたので、硬質セラミックス系の薄膜を容易に形成できるものとなる。

【0038】請求項9記載の発明においては、荷電粒子ビーム源によって生成されたアルゴンと窒素との混合イオンビームの照射を反応性スパッタリングと同時に行う際、当初は、窒素イオンビームの割合を少なくして表面硬化処理された金型にアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属原子を主成分とする膜を形成し、次第に、前記窒素イオンビームの割合を増して窒化率を高めた傾斜組成を持つ硬質窒化膜を形成するようにしたので、金型基体に対する硬質窒化膜の密着性が一層改善されるものとなる。

【0039】請求項10記載の発明においては、請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法を実施するための表面処理装置として、金型表面にプラズマの物理的・化学的作用を利用して硬質窒化物を形成するための電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源と、窒化物を拡散・固溶体化させるためのイオンビーム源とを有するものとしたので、低温・高密度なるプラズマの生成が可能となり、アルミニウム合金材料による金型のように低温処理に限られるものでもその表面改質が支障なく可能となる。

【0040】請求項11記載の発明においては、電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源により生成されたアルゴンと窒素との混合プラズマに関してこのプラズマ中の電子温度、電子密度、イオン密度等のプラズマパラメータをラングミュアプローブ等のプラズマ解析手段を用いてモニタし、制御手段によってプラズマの生成時の磁界強さ、マイクロ波電力、放電ガス等の条件を制御して金型表面に対する硬質窒化膜形成を最適化するとともに、硬質窒化膜形成時に供給される高純度窒素ガスの分圧を質量分析計によりモニタして制御手段により窒化条件を安定化させるので、窒化処理が安定化されたものとなり、かつ、金型基体の条件が変わっても膜形成の最適化が可能となる。

【0041】請求項12記載の発明においては、硬質窒化物形成により硬化処理された金型に対するイオンビーム源により生成された不活性ガスイオン照射時のこの不活性ガスのイオンビームの照射エネルギーとその照射量

とを最適化するためにモニタするエネルギー分析器とファラデーコレクタ等の荷電粒子検出手段を設けたので、金型表層に形成された窒化物を拡散させ固溶体化させるイオン衝撃等の物理的効果を適正に行わせることができ、窒化処理が安定化されたものとなり、かつ、金型基体の条件が変わっても膜形成の最適化が可能となる。

【0042】請求項13記載の発明においては、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射するための照射手段として金型表面全面に電子線を照射する電子シャワー装置を設けるとともに、前記金型自体を浮動状態で保持する保持手段を設け、前記金型に印加する電圧を可変させてこの金型表面が受ける電子線のエネルギー最適量を制御する電圧制御手段と、最適照射量を設定するために前記電子線の量をモニタするファラデーコレクタ等の荷電粒子検出手段とを設けたので、低温アニール及びそのアニール条件の制御が可能となる。

#### 【0043】

【実施例】本発明の一実施例を図1ないし図3に基づいて説明する。まず、アルミニウム合金材料による金型1の基本的な表面処理方法を図1を参照して説明する。アルミニウム合金材料なる金型基材1aを真空排気された真空容器内で逆スパッタリング等の荷電粒子衝撃手段により表面の酸化物、不純物を除去し、表面を活性化（活性化処理）。ついで、真空状態を破ることなく、プラズマ処理・成膜室に金型基材1aを移送し、窒素を主体とするプラズマ中でこの金型基材1aの表層に窒化物を形成し、さらに、アルゴンを主とするイオンビームを照射することで金型基材1aの表層に硬化層1bを形成する。さらに、スパッタリングによりチタン（Ti）、アルミニウム（Al）、或いは、TiAl合金なる金属ターゲットのスパッタ粒子と窒素ガスとの反応性スパッタリングにより金型基材1a表面に、Ti、Al或いはTiAlの窒化物膜を形成する。この際、イオンビーム源により窒素イオンビームの照射量を次第に増すことで窒化率に関して傾斜組成を持たせた硬質膜1cを形成する。その後、一旦、金型基材1aを大気中に取り出してウェットプロセス（無電解ニッケル・リンめっき）により、硬質潤滑性粒子を分散させた複合めっき膜1dを形成して、再び、真空容器内に入れる。この複合めっき膜1dの電子シャワーによるアニール硬化処理を、金型基材1aを冷却しながら行い、スパッタエッチングにより表面の整形を行う。

【0044】ちなみに、図1に示す構造において、望ましい寸法は、硬化層1bが2〜3μm、硬質膜1cが1〜2μm、複合めっき層1dが5μm程度である。

【0045】ついで、上記のような表面処理方法を行うための表面処理装置の構成例を図2により説明する。まず、第1の真空容器2と第2の真空容器3とがゲートバルブ4により真空状態を維持したまま連通し得るように

並設されている。ここに、前記真空容器3内の中央付近には金型基材1Aを下向きに保持するワークホルダ（保持手段）5が設けられている。このワークホルダ5は前記金型基材1Aを真空容器3から電気的に浮動（絶縁）された状態で保持する電極構造のものであり、真空容器3外部の高周波電源6に接続されて高周波電圧（RF電圧）を印加し得るように構成されている。この高周波電源6はマッチング調整回路を含むものとされている。また、前記ワークホルダ5には真空容器3外部で直流バイアス電源（電圧制御手段）7も接続可能とされている。前記真空容器3内ではこのようなワークホルダ5に対向させてアース電極8が下方に配置され、逆スパッタリング手段（荷電粒子衝撃手段）9が構成されている。

【0046】また、前記真空容器3内にはワークホルダ5とアース電極8との対向領域に向けて斜め配設させた質量分析計10が気相分子検出手段として設けられ、真空容器3外部の計測・制御系11に接続されている。さらに、真空容器3内には質量分析計10とは逆サイドでワークホルダ5とアース電極8との対向領域に向けて斜め配設させた電子シャワー装置12が設けられ、真空容器3外部の電源13に接続されている。また、真空容器3内においてこの電子シャワー装置12の上方にはファラデーコレクタ14が荷電粒子検出手段として設けられている。前記ワークホルダ5背面（上面）には吸排系を備えた液体窒素シュラウド15が冷却手段として設けられている。なお、液体窒素シュラウド15に代えて、低温冷却水を冷却手段として用いるようにしてもよい。

【0047】なお、前記真空容器3には真空バルブ16を介して真空排気系17が連結されている。この真空排気系17としては例えばターボ分子ポンプが使用される。

【0048】一方、前記真空容器2内の中央付近には金型基材1Bを下向きに保持するホルダ21がアースされて設けられ、このホルダ21下方に位置して金属ターゲット22を保持するターゲット用電極23が設けられ、真空容器2外部の高周波電源（又は直流電源）24に接続されている。また、これらのホルダ21とターゲット用電極23との対向領域に向けて斜めに配設させたECR型プラズマ源（電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源）25が容器壁部に一体化されて設けられている。このECR型プラズマ源25は真空排気系26に接続されているとともに、N<sub>2</sub>ガスを導入するためのガス導入系27やArガスを導入するためのガス導入系28が連結されている。これらのガス導入系27、28は流量制御器（図示せず）を含むものである。さらに、ECR型プラズマ源25とホルダ21とターゲット用電極23との対向領域中に臨ませたラングミュアプローブ29がプラズマ解析手段として設けられ、真空容器2外部の計測系30に接続されている。このような領域に向けて高純度N<sub>2</sub>を導入するための高純度窒素ガス導入系31も設け



られている。

【0049】また、真空容器2内にはECR型プラズマ源25とは逆サイドにてホルダ21とターゲット用電極23との対向領域に向けて斜めに配設させたイオンビーム源32が設けられ、真空容器2外部の制御電源33が接続されているとともに、Arガスを導入するためのガス導入系34やN<sub>2</sub>ガスを導入するためのガス導入系35が接続されている。真空容器2内においてこのイオンビーム源32の上方には質量分析計36が配設され、真空容器2外部の計測・制御系37に接続されている。また、この質量分析計36付近には、エネルギー分析器38と荷電粒子検出手段となるファラデーコレクタ39とのアセンブリが配設されている。これらのエネルギー分析器38とファラデーコレクタ39とは、前記ファラデーコレクタ14と共通に、真空容器2外部の計測系40に接続されている。

【0050】なお、前記真空容器2には真空バルブ41を介して真空排気系42が連結されている。

【0051】このような表面処理装置において、まず、アルミニウム合金材料による金型基材1Aを真空容器3内のワークホルダ5に設置し、真空排気系17により真空容器3内を $5 \times 10^{-7}$  Torr 程度まで真空排気する。その後、アルゴンガス導入系(図示せず)によりArガスを導入し、 $10^{-2}$  Torr 程度として放電を発生させる。ここに、ワークホルダ5は真空容器3から浮動した電極構造となっており、高周波電源6によりRF電圧が印加されているので、アース電極8との間で放電が起こり、所謂、逆スパッタリングにより金型基材1Aの表面(下面)の酸化物、水分、不純物が除去される。これにより、金型基材1Aの表面が活性状態とされる。この時の金型基材1Aの表面活性化の状態は、質量分析計10を用いて、スパッタされた中性粒子(スパッタ粒子)の分析を行うことにより確認する。

【0052】ここに、逆スパッタリング中のスパッタ粒子の分析は、質量分析計10を直接使えない圧力領域であるので、図3に示すような構成にて分析される。即ち、質量分析計10は細孔(オリフィス)43aを有するマニホールド43内に収納されて真空容器3の壁3aに取付けられて用いられる。このマニホールド43は差動排気系44に連結されている。これにより、マニホールド43内は常に $10^{-6}$  Torr 以下に真空を保たれており、スパッタ粒子は細孔43aを通して質量分析計10に入ってくる。金型基材1Aからスパッタされ離脱した酸化物の構成元素や水、不純物の構成要素(例えば、C, O, H, Alなど)が粒子分析され、表面活性化が完了すると、金型基材1Aを構成する主元素であるAl原子が大半を占めるようになるので容易に判断することができる。

【0053】その後、金型基材1Aは、再度高真空まで真空排気されて、予め $10^{-7}$  Torr程度の高真空に保持

された真空容器2中にゲートバルブ4を介して大気中に曝されることなく移送される(移送系は、特に図示しない)。このように移送された金型基材を1Bとする。ついで、この真空容器2中で金型基材1Bは、ECR型プラズマ源25によって窒素とアルゴンとの混合プラズマの照射を受ける。この混合プラズマは、窒素イオンとアルゴンイオンとの混合比が概ね7:3となるように調整される。ここに、窒素イオンは金型基材1Bの表層のイオン窒化のためであり、アルゴンイオンはこの表面への衝撃効果を狙ったものである。また、このようなプラズマ照射と同時に、金型基材1Bの表面近傍に高純度窒素ガス導入系31から窒素ガスが真空容器2中に供給されて金型基材1Bの表層にアルミニウムの窒化物AlNが形成される。これは、窒素ガス中の窒素原子がプラズマ中のイオン、電子の作用を受けて活性となり、非熱平衡状態においてアルミニウム合金材料による金型基材1Bの表面のアルミニウム原子と活性な窒素原子とが表面反応によりAlNとなり、アルゴンイオンの衝撃を受けて表面反応が促進されることによる。この反応により、窒化物層は1~2  $\mu$ m程度となる。

【0054】なお、このプラズマ処理に関して、本実施例ではECR型プラズマ源25を用いているので、金型基材1Bを水冷した場合は100℃以下、水冷しない場合でも150℃以上には温度上昇しないので、アルミニウム合金材料を含む金型基材1Bのプラズマ処理に適したものである。

【0055】また、金型基材1Bへの窒化による窒化物層形成の条件は、ラングミュアプローブ29及びその計測系30によりプラズマの解析を行い、状態をモニタしながら行う。これにより、プラズマ生成時のガス流量(Ar, N<sub>2</sub>)、N<sub>2</sub>とArの流量比、マイクロ波電力、ガス圧、磁界強度によるプラズマ状態の変化を知ることができ、条件のコントロールが可能となる。さらに、高純度窒素ガス導入系31により供給される高純度窒素ガスの真空容器2内における分圧も、質量分析計36及びその計測・制御系37でモニタできる。なお、これらの質量分析計10、36に対する計測・制御系11、37は同時に使用することはないので、別個に設けず、片方のみとして共用するようにしてもよい。何れにしても、これらのモニタ手段により金型基材1Bの窒化物層形成について、金型基材1Bのサイズが変わったり形状が変わっても、形成条件を最適化することができる。

【0056】なお、ラングミュアプローブ29ではプラズマ中の電子の温度、密度、イオンの密度等を解析できる。これらは、マイクロ波周波数2.54GHz、磁界強度875 Gaussが定まっても、プラズマ生成時の条件で変わるので、常時、モニタリングすることが必要なためである。

【0057】ところで、ECR型プラズマ源25を用い

15

たECRプラズマの作用で、金型基材1Bの表層に窒化物層を形成すると同時に、イオンビーム源32により窒素とアルゴンとの混合イオンビームをこの金型基材1Bに加速照射する。ここに、イオンビームの加速電圧は高々2kVであり、通常は、1kV前後とされる。なお、窒素イオンビームは通常は照射しないが、窒化物層の窒化の度合いが低い場合はアルゴンイオンビームに若干量の窒素イオンビームを混合させるものである。何れにしても、イオンビームの物理・化学的効果により金型基材1Bの表層の窒化物を表面内部に浸透・拡散し、熱処理で行うのと同様の効果を、非熱平衡プロセスで低温にて実現することができる。この表層は、窒化物が固溶体化して表層を硬化・改質処理する役割をイオンビームが担うことになる。

【0058】ここに、イオンビームの加速エネルギーと照射量は、このような効果を左右する重要なパラメータであるので、反射電界型のエネルギー分析器38とファラデーコレクタ39とのアセンブリ及びその計測系40で検出し、イオンビーム源32の制御電源33をコントロールする。ECRプラズマによる窒化物層形成は $8 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$  Torr、イオンビームの照射はプラズマによる窒化処理中であってはそれと同程度の圧力下、プラズマによる窒化処理後であっては $10^{-6}$  Torr台の圧力下で行うようにする。なお、エネルギー分析器38とファラデーコレクタ39とのアセンブリはイオンビーム源32に対向する位置に配設するのが望ましい。

【0059】このような金型基材1B表層の窒化物層形成、浸透・拡散、固溶体化処理後にTi、Al或いはTiAl化合物なる金属ターゲット22を用いて、これらの窒化物を反応性スパッタリングにより成膜する。この際、図示しないアルゴンガス導入系によりアルゴンガスを導入し、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$  Torr程度までに真空度を設定し放電させる。このような放電の開始と同時に、高純度窒素ガス導入系31より高純度窒素ガスを供給して、反応性スパッタリングによりTiN、AlN又はTiAlNの硬質膜を金型基材1B表面に1~2 $\mu$ mの膜厚で形成する。

【0060】この際、金型基材1B表面に、いきなりこれら窒化物膜を形成すると、表面とこれらの窒化物膜との内部応力の相違や、金属、セラミックス薄膜の接界面の性質により、膜が剥がれやすくなってしまう。そこで、本実施例では反応性スパッタリングでターゲット元素の窒化物を金型基材1B表面に形成する際、最初は、この金型基材1B表面の主成分元素の多い膜や金属元素の割合が多い膜として成膜することで基材表面との密着性向上を図り、徐々に、反応性ガス（即ち、窒素ガス）やイオンビーム源32から照射する窒素イオンビームの量を増加することで窒化率を徐々に増加させて、ストイキオメトリックな窒化物系セラミックス被膜を傾斜組成を持たせて形成するようにしている。即ち、イオンビ-

16

ム源32は窒素とアルゴンとの混合イオンビームを照射するが、この混合イオンビーム中の窒素イオンビームを徐々に増加させるものとなる。ここに、アルゴンイオンビームは反応のアシストイオンとして作用し、膜形成時の応力緩和や表面反応の促進を図るために用いられる。なお、このプロセスにおいても、窒素ガスの分圧やイオンビームの加速電圧、イオンビームの照射量は前述したようなモニタ手段でモニタされる。

【0061】金型基材1Bにこのような表面処理を施した後、ウェットプロセスにより、無電解ニッケル-リンめっきをマトリクスとする複合めっき処理を行う。ここに、硬質潤滑性粒子としてボロンナイトライド(BN)或いはダイヤモンド超微粒子を分散させる。これらのめっき膜の膜厚は、高々5 $\mu$ m程度とすればよい。このようなめっき膜は、そのままでも、ある程度の硬度と低摩擦特性を有するものの、再度、真空容器3中に入れて真空排気させた後、電子シャワー装置12によって金型基材1Aの表面のめっき膜に対して電子線をシャワー状に照射することで、電子線によるアニールを行う。この際、金型基材1Aの表面のめっき膜のみをアニールすればよく、基材内部の温度が上昇しないように液体窒素シュラウド15で冷却しながら行うのがよい。この際、金型基材1Aはアルミニウム合金材料によるものであり、熱伝導性がよいので、冷却効果の大きいものとなる。この時、金型基材1Aの凹部等にも電子線が行き渡り、電子線のエネルギーも制御できるようにするため、本実施例では、バイアス直流電源7がワークホルダ5（金型基材1A）に接続可能とされている。このような電子線の照射量は、ファラデーコレクタ14とその計測系40によりモニタし、条件設定を行えばよい。

【0062】このような電子線によるアニール処理後、同一の真空容器3内で逆スパッタリング手段9を用いて、アルゴンイオンによってスパッタエッチングを行い、複合めっき膜の表面粗さ等の改善を行い、潤滑・低摩擦性を引出すようにする。

【0063】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金材料を用いた金型はアルミニウム原子が活性なため大気中で酸化アルミニウムとなったり不純物が吸着しやすい点に着目し、これらを除去してプラズマ処理前にこの金型表面を再び活性化でき、このプラズマの窒化作用により金型表面の金属元素を窒化して形成した硬質窒化物を浸透・拡散させて固溶体化した硬化層を形成するようにしたので、金型表層の硬さを金型母材自身の硬さの8倍程度に高めることができ、このため、金型表面に形成する耐摩耗性のため硬質膜の効果を十分に引出すことができる。

【0064】請求項2記載の発明によれば、硬質膜をアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む硬質窒化膜により形成し、この硬質窒化膜に金型表面

17

から離れる程窒化率が高くなる傾斜組成を持たせるようにしたので、硬質窒化膜の内部応力を緩和して、金型に対する硬質窒化膜の密着性を改善することができる。

【0065】請求項3記載の発明によれば、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを同一の真空容器内で行った後、金型表面にめっき処理により潤滑性硬質粒子を分散させた低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜を形成することで、金型に硬質化処理に加えて表面低摩擦性を付与する処理を施すようにしたので、硬質膜の剥離を防止できるとともに、耐摩耗性も向上させることができる。

【0066】請求項4記載の発明によれば、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射する硬化処理を施すようにしたので、150～180℃以下の温度でしか熱処理できないアルミニウム合金材料による金型の場合であっても低温アニールによる硬化処理を簡便に行うことができる。

【0067】請求項5記載の発明によれば、金型表面に硬質窒化物を拡散・固溶体化させる層硬化処理と、硬質膜を形成する表面硬質膜形成処理とを第1の真空容器内で行うとともに、金型表面の活性化処理と無電解ニッケルめっき膜の硬化処理とを荷電粒子を用いた活性化手段により第2の真空容器内で行い、この第2の真空容器内での前記金型表面の活性化処理時にこの金型表面に吸着された不純物の脱離を質量分析器等の気相分子検出手段により検出して金型表面の活性化状態を監視しながら、後続する層硬化処理と表面硬質膜形成処理とを行う第1の真空容器内に金型を大気中に曝すことなく移送させるようにしたので、表面が活性のアルミニウム合金材料による金型を大気に曝すことなく処理でき、活性化の効果を確認できるので、効率のよいものとすることができる。

【0068】請求項6記載の発明によれば、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理する際に、金型母材が昇温によりその硬度が低下することがないように金型表面の前記無電解ニッケルめっき膜のみを電子線の物理的作用により衝撃加熱するが、金型本体は低温冷却水や液体窒素シュラウド等の冷却手段により冷却するようにしたので、その温度上昇を防止することができる。

【0069】請求項7記載の発明によれば、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射して硬化処理した後、硬化処理された無電解ニッケルめっき膜表面をその表面潤滑性を向上させるために逆スパッタリング等の荷電粒子衝撃手段によりスパッタエッチングする表面平坦化処理を行い、耐摩耗性を図るようにしたので、金型基体の表面平坦化とその低摩擦性とを向上させることができる。

【0070】請求項8記載の発明によれば、表面硬質膜

18

形成処理として、アルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属元素を含む金属ターゲットに直流電力又は高周波電力を供給して前記金属元素のスパッタリング作用で金型表面にスパッタリング成膜を行うと同時に、前記金型表面に高純度窒素ガスを供給して反応性スパッタリングにより前記金型表面に前記金属元素を含む硬質窒化膜を形成するようにしたので、硬質セラミックス系の薄膜を容易に形成することができる。

【0071】請求項9記載の発明によれば、荷電粒子ビーム源によって生成されたアルゴンと窒素との混合イオンビームの照射を反応性スパッタリングと同時に行う際、当初は、窒素イオンビームの割合を少なくして表面硬化処理された金型にアルミニウムとチタンとの少なくとも一方の金属原子を主成分とする膜を形成し、次第に、前記窒素イオンビームの割合を増して窒化率を高くした傾斜組成を持つ硬質窒化膜を形成するようにしたので、金型基体に対する硬質窒化膜の密着性を一層改善することができる。

【0072】請求項10記載の発明によれば、請求項1記載の射出成形用アルミニウム金型の表面処理方法を実施するための表面処理装置として、金型表面にプラズマの物理的・化学的作用を利用して硬質窒化物を形成するための電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源と、窒化物を拡散・固溶体化させるためのイオンビーム源とを有するものとしたので、低温・高密度なるプラズマの生成が可能となり、アルミニウム合金材料による金型のように低温処理に限られるものでもその表面改質を支障なく行うことができる。

【0073】請求項11記載の発明によれば、電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源により生成されたアルゴンと窒素との混合プラズマに関してこのプラズマ中の電子温度、電子密度、イオン密度等のプラズマパラメータをラングミュアプローブ等のプラズマ解析手段を用いてモニタし、制御手段によってプラズマの生成時の磁界強度、マイクロ波電力、放電ガス等の条件を制御して金型表面に対する硬質窒化膜形成を最適化するとともに、硬質窒化膜形成時に供給される高純度窒素ガスの分圧を質量分析計によりモニタして制御手段により窒化条件を安定化させるようにしたので、窒化処理を安定化させることができ、かつ、金型基体の条件が変わっても膜形成の最適化が可能となる。

【0074】請求項12記載の発明によれば、硬質窒化物形成により硬化処理された金型に対するイオンビーム源により生成された不活性ガスイオン照射時のこの不活性ガスのイオンビームの照射エネルギーとその照射量とを最適化するためにモニタするエネルギー分析器とファラデーコレクタ等の荷電粒子検出手段を設けたので、金型表層に形成された窒化物を拡散させ固溶体化させるイオン衝撃等の物理的效果を適正に行なわせることができ、窒化処理を安定化させることができ、かつ、金型基

19

体の条件が変わっても膜形成の最適化が可能となる。

【0075】請求項13記載の発明によれば、低摩擦性を有する無電解ニッケルめっき膜に荷電粒子ビームを照射するための照射手段として金型表面全面に電子線を照射する電子シャワー装置を設けるとともに、前記金型自体を浮動状態で保持する保持手段を設け、前記金型に印加する電圧を可変させてこの金型表面が受ける電子線のエネルギー最適量を制御する電圧制御手段と、最適照射量を設定するために前記電子線の量をモニタするファラデーコレクタ等の荷電粒子検出手段とを設けたので、低温アニール及びそのアニール条件の制御を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す金型の模式的断面図である。

【図2】表面処理装置の構成例を示す概略側面図である。

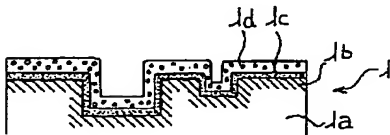
【図3】質量分析計の実装例を示す概略側面図である。

【図4】従来方式による実験結果の評価を示す特性図である。

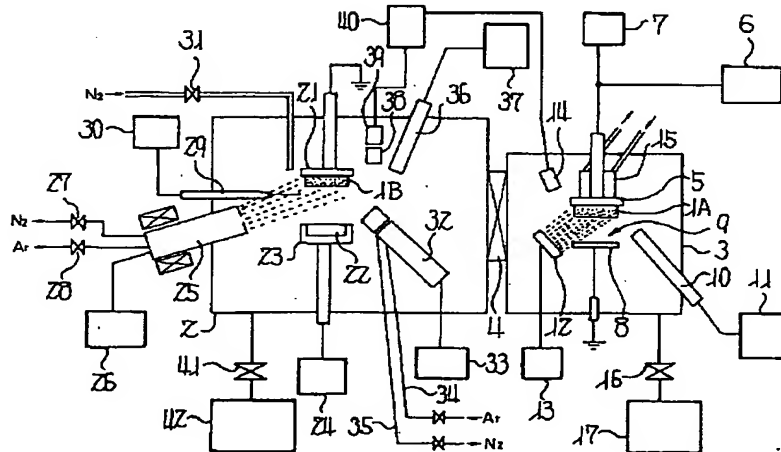
【符号の説明】

- |    |                   |
|----|-------------------|
| 1  | 金型                |
| 1b | 硬化層               |
| 1c | 硬質膜               |
| 1d | 無電解ニッケルめっき膜       |
| 2  | 第1の真空容器           |
| 3  | 第2の真空容器           |
| 5  | 保持手段              |
| 7  | 電圧制御手段            |
| 9  | 荷電粒子衝撃手段          |
| 10 | 気相分子検出手段          |
| 12 | 電子シャワー装置          |
| 14 | 荷電粒子検出手段          |
| 15 | 冷却手段              |
| 22 | 金属ターゲット           |
| 25 | 電子サイクロトロン共鳴型プラズマ源 |
| 29 | プラズマ解析手段          |
| 32 | イオンビーム源           |
| 36 | 質量分析計             |
| 38 | エネルギー分析器          |
| 39 | 荷電粒子検出手段          |

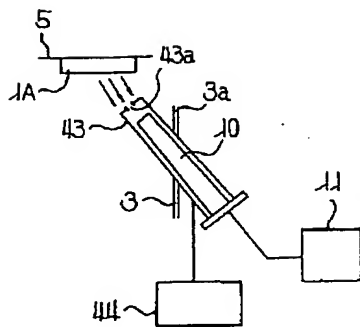
【図1】



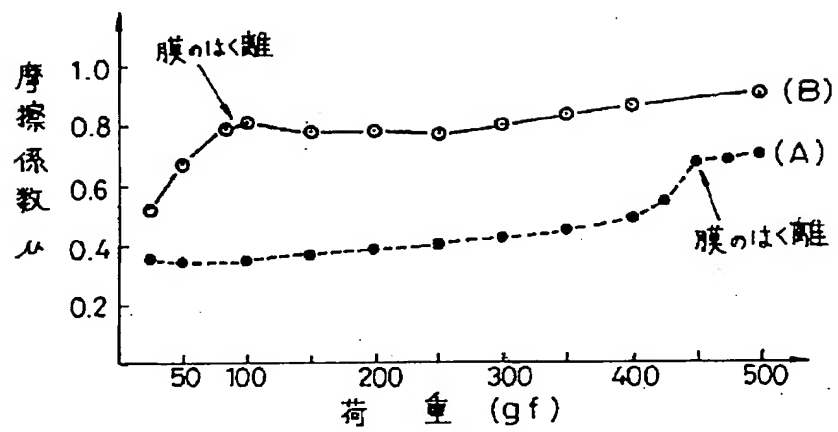
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**